

Cplus Answer Number 4 - © 2000 ACS**Title****Expandable thermoplastic resin particles****Patent Assignee**

Sekisui Kaseihin Kogyo K. K., Japan

Publication Source

Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

Identifier-CODEN

JKXXAF

Patent Information

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 59084933	A2	19840516	JP 1983-184060	19830930 <--
JP 61040700	B4	19860910		

Abstract

Styrene-maleic anhydride (I) copolymer (II, 15-30% I, d.p. >500) and RX (R = aliph. residue contg. 1 double bond; X = carboxy anhydride group-reactive group) are dissolved in an arom. vinyl monomer, dispersed in water, reacted in the presence of a polymn. catalyst, and mixed with a blowing agent to obtain the title **particles** of I content 2-10%, having high softening temp. and excellent moldability and dimensional stability. Thus, a soln. from water 2000, Mg pyrophosphate 4.8, and 2% aq. Na dodecylbenzenesulfonate 10 g was treated with a soln. from II (18% I, d.p. 1000) 600, BzO₂ 3.5, BzO₂CMe₃ 1, glycidyl methacrylate 2.5, and styrene 1400 g, stirred at 150 rpm at 90° for 7 h and then at 250 rpm at 130° for 2 h to give a polymer beads (5.4% I, 10-20 mesh-pass 70%) with softening temp. 114°. A mixt. of the above polymer beads 1200, water 2800, Mg pyrophosphate 4.8, 2% aq. Na dodecylbenzenesulfonate 10, and toluene 48 g was impregnated with 120 g butane in an autoclave at 100° for 20 h to obtain expandable beads. After aged for 3 days at room temp., the beads were steamed at 100° to obtain preexpanded beads with bulk d. 0.021 kg/L. The beads were then aged for 24 h and molded with 1.5 kg/cm² steam to give a molded specimen with d. 0.022 kg/L, showing 1.2% linear shrinkage after 1 wk at 90°.

International Patent Classification

C08J009-16

Document Type**Patent****Language**

Japanese

Accession Number

1984:531755

Reference Number

101:131755

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—84933

⑪ Int. Cl.³
C 08 J 9/16

識別記号 C E T 庁内整理番号
6670—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)5月16日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

④ 熱可塑性樹脂粒子の製造法

② 特願 昭58—184060
 ② 出願 昭54(1979)2月24日
 ② 特願 昭54—20932の分割
 ② 発明者 梶村睦彦
 守山市金森町140番地178

⑦ 発明者 前田哲治
 奈良市六条東町308—1
 ⑦ 発明者 河南彰
 奈良市東紀寺町2丁目5—10
 ⑦ 出願人 積水化成品工業株式会社
 奈良市南京終町1丁目25番地
 ⑦ 代理人 弁理士 野河信太郎

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂粒子の製造法

に対して 0.1～20モル%、好ましくは 0.2～10モル% 使用される特許請求の範囲第1項記載の製造法。

2. 特許請求の範囲

1. 15～80重量%の無水マレイン酸含量で平均重合度500以上のステレンー無水マレイン酸共重合樹脂、式 RX (式中 X はジカルボニルオキソ基と反応する官能基、R は一個の二重結合を有する脂肪族残基である)で表わされる化合物をビニル芳香族モノマーに溶解し、この溶液を水性媒体中に懸濁させ、重合触媒の存在下反応せしめ、その際、反応中もしくは反応後に発泡剤を添加することにより無水マレイン酸成分を 2～10 重量% 含有する発泡可能な熱可塑性樹脂粒子を得ることを特徴とする熱可塑性樹脂粒子の製造法。

2. 式 RX で表わされる化合物がステレンー無水マレイン酸共重合樹脂中の無水マレイン酸成分

3. 発明の詳細を説明

この発明は、熱可塑性樹脂粒子の製造法に関する。

更に詳しくは、この発明は 15～80 重量% の無水マレイン酸含量で平均重合度 500 以上のステレンー無水マレイン酸共重合樹脂、式 RX (式中 X はジカルボニルオキソ基と反応する官能基、R は一個の二重結合を有する脂肪族残基である) で表わされる化合物および重合触媒をビニル芳香族モノマーに溶解し、この溶液を水性媒体中に懸濁せしめ、反応させかつ反応中もしくは反応後に発泡剤を添加することにより無水マレイン酸成分を 2～10 重量% 含有する発泡可能な熱可塑性樹脂粒子とすることによる熱可塑性樹脂粒子の製造法に関する。

ポリスチレン系樹脂は成形材料や発泡材料用の

樹脂として汎用されているが、熱変形温度が低く、耐熱性の要求される用途に用いることは不適である。

一方、ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂は、熱変形温度は高いが、現在のところ、その製造法との関係からバール状で小粒子のものが得にくい。一般に成形材料として大きい粒径の粒子として用いると、成形機のホッパー供給時のくいこみ変動が大きくなり、また成形機のシリンダー内での溶融に時間がかかる。またこのよう大きな粒径の粒子を発泡性粒子（ビーズ）として用いた場合は大物の成形はともかく、小さな成形物や肉厚の薄いもの、細いディテールを要求されるもの等を製造することが困難である。このような観点から、ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂の小粒子化を行うために種々の工夫がなされているがうまくいつていられない。

たとえば上記共重合樹脂を押出機にかけてペレタイズする際に、ホットカットや水で一旦冷却してカットを行なつても粒径の大きなペレットしか

できない。これを多少とも改良しようとして、押出機の吐出口から押出される溶融樹脂を延伸しこれをカットするストランドカットを行なうと延伸方向に高分子の配向や熱劣化を起し、このペレットを使用して発泡剤を含有したビーズで発泡成形した場合、低密度の発泡成形品が得られ難くかつ成形巾が狭い（良好な成形体を得るための成形条件の巾が狭い）等の問題点があつた。

更にステレン-無水マレイン酸共重合樹脂は、無水マレイン酸成分を分子内で均一に分布するように重合した高分子体とすることが困難で煩雑なコントロールを行なわなければならず高価なものとならざるを得ない。

この説明の発明者らは、上記のような問題点を解決するために鋭意研究した結果この発明に至つたものである。

発明者らは、まず無水マレイン酸含量の比較的高いステレン-無水マレイン酸共重合樹脂、式（X）で表わされる化合物（ここでは結合モノマーと称する）および重合触媒をビニル芳香族モノマー

に溶解し、この溶液を水中に懸濁させ、重合触媒の存在下懸濁状態で重合して熱可塑性樹脂粒子とすることにより、得られる粒子を小さく、均一にすることができることを見出した。そしてこの樹脂粒子を成形材料として用いた場合に、成形機のホッパー供給時のくいこみ変動が小さく、成形機のシリンダー内での溶融時間が短かくて済み、また発泡剤を含有したビーズで発泡成形した場合、低密度の発泡成形品が容易に得られ、成形条件の巾が広く、かつ小さな成形物や肉厚の薄いもの、細いディテールを要求されるものが製造できることが見出された。その上、結合モノマーの使用によりステレン-無水マレイン酸共重合樹脂の含量を減じつつなお耐熱性（熱変形温度あるいは軟化温度が高く、高温における熱収縮が少ない）を維持することができる。

この発明におけるステレン-無水マレイン酸共重合樹脂としては、無水マレイン酸を15～30重量%含有するものが用いられる。この共重合体は、ステレンと無水マレイン酸とをこの分野で

公知の方法で共重合せることによって得られる。ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂中の共重合成分の一つである無水マレイン酸成分の含量が15重量%以下では、熱的性質の向上が期待されず、30重量%を越えるとビニル芳香族モノマーにステレン-無水マレイン酸共重合体が溶けにくくなり好ましくない。

ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂としては、いわゆる高重合度のものが用いられる。そして、その平均重合度は少なくとも約600以上のものが用いられる。平均重合度が600以下のものを使用すると、得られる樹脂粒子を成形して成形体としたときの機械的強度が低く、余り重合度が大きくなると、得られる樹脂が脆くなりおよそ4000までの重合度のものの使用が好ましい。

これらの共重合樹脂には、所望の性質を改良または付与するために少量の添加剤が含まれていてもこの発明の原料として用いることができる。例えばブタジエン系ゴム等の合成ゴムが少量添加されれば耐衝撃性が向上するであろう。

結合モノマーとしては式 $R-X$ (式中 X はジカルボニルオキソ基と反応する官能基、 R は一個の二重結合を有する脂肪族残基である) で表わされる化合物が用いられる。式 $R-X$ の定義における官能基とは、ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂における無水マレイン酸部分のジオキソカルボニル基と反応し得る基を意味する。このような官能基としては、ヒドロキシ基、アミド基、エポキシ基等が挙げられる。そしてヒドロキシ基やアミド基は、ビニル基に一つまたは二つの炭素原子を介して結合したものが好ましい。またエポキシ基は、ビニル基との間に酸素原子や炭素原子を介して結合していてもよい。

具体的な化合物としては、アリルグリシンジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアルコール、N-カーボトキシメチルアクリルアミド等が挙げられる。

これらの化合物は、一般に高分子改質剤として公知のもので、これらと類似のものが使用される。この発明においては、前記共重合樹脂の一分子当

り、少なくとも 1 ケ所以上でグラフトするのが好ましい。このような観点で、この発明における結合モノマーの使用量は主に共重合樹脂中の無水マレイン酸含有量に従属して選定することが望まれる。結合モノマーは共重合樹脂中の無水マレイン酸成分に対して 0.1 ~ 2.0 モル%、好ましくは 0.2 ~ 1.0 モル% を使用する。

結合モノマーの官能基はステレン-無水マレイン酸共重合体の分子鎖中のカルボン酸無水物の箇所を攻撃して開環させる。これによつて共重合体の分子鎖にはビニル芳香族モノマーと共に重合し得る二重結合が導入される。

この発明において用いられるビニル芳香族モノマーとしてはステレン、 α -メチルステレン、エチルステレン、クロロステレン、プロモステレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、イソプロピルキシレン等の単独または 2 種以上の混合物であり、また、これらのビニル芳香族モノマーを 50 重量% 以上含有するビニル芳香族モノマーと共に重合可能な单量体、例えばアクリロニトリル、メチルメ

タクリレート、メチルアクリレート、無水マレイン酸等との混合物であつてもよい。

ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂とビニル芳香族モノマーとの使用重合比は、生成さす熱可塑性樹脂粒子の樹脂中 2 ~ 10 重量% の無水マレイン酸含有量となるように選択される。無水マレイン酸含有量がこの範囲よりも少ない場合は最終的に得られる熱可塑性樹脂は熱変形温度が低く好ましくなくこの範囲を越えるとその製造工程において溶解すべき共重合樹脂の量が多くなりモノマーへの溶解が難しくなる。

この発明で使用する重合触媒としては、例えばベンゾイルバーオキサイド、tert-ブチルバーベンゾエート、ラウロイルバーオキサイド、tert-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノート、tert-ブチルバーオキサイド等の有機過酸化物、アソビスイソブチロニトリル、アソビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

この発明においては、通常、上記ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂、結合モノマーおよび重

合触媒をビニル芳香族モノマーに溶解、これを水性媒体中に懸濁し、反応させる。ただし、重合触媒は、樹脂と両モノマーを懸濁した後添加してもよくこの際、重合触媒をやはりステレンモノマーに溶解し水性媒体に添加するのが好ましい。水性媒体中に懸濁させるには分散剤が用いられる。分散剤としては、例えば部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリビニルビロドン、カルボキシメチセルローズ、メチルセルローズ、ステアリン酸カルシウム、エチレンビスステアロアミド等の有機化合物の他、ピロリン酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ビロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の水に難溶性の微粉末からなる無機化合物を挙げることができる。この発明の方法において、懸濁剤として無機化合物を用いる際には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの如き界面活性剤を併用することが好ましい。これらの分散剤は一般に水に対して 0.01ないし 5 重量% 添加して使用され

る。

この発明における反応は 66 ~ 95°C、好ましくは約 80 ~ 90°C 前後の温度で 2 ~ 12 時間加熱することにより行なわれ、更に様く少量の未反応成分を 120 ~ 140°C で加熱攪拌することにより反応を完結させる。

このような条件下においては、ステレン-無水マレイン酸共重合体の分子鎖中のカルボン酸無水物への結合モノマーの官能基の攻撃(開環反応)、ステレンモノマーの重合、ステレンモノマーと結合モノマー中の二重結合との重合およびこれらの反応による分子間の架橋が生起していると考えられる。

この発明で使用される発泡剤としては易押発性の発泡剤、即ち、ブロパン、n-ブタン、1-ブタン、n-ベンタン、1-ベンタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロベンタン、シクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素、メチルクロライド、エチルクロライド、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、トリクロロフル

特開昭59- 84933(4)

オロメタン等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらの発泡剤は前記熱可塑性樹脂粒子に対して一般に 8 ~ 40 重量% の割合で使用される。また、トルエン、キシレン等の有機溶剤を少量併用してもよい。

発泡剤は反応中または反応後のうち、いつ加えてもよい。好ましくは反応後に生成粒子に含浸される。

発泡剤を反応後に熱可塑性樹脂粒子に含浸するには、たとえばオートクレーブ中に懸濁剤を懸濁させた懸濁液中に熱可塑性樹脂粒子を懸濁し、加熱して発泡剤を注入することにより行なわれる。

水性懸濁液に使用される懸濁剤は、前記熱可塑性樹脂粒子が発泡剤の含浸中に互いに結合または合着するのを防止するために添加するものであつて、分散剤として前記した有機化合物の他ピロリン酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の水に難溶性の微粉末からなる無機化合物を挙げる

ことができる。この発明の方法において、懸濁剤として無機化合物を用いる際には、ドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウムの如き界面活性剤を併用することが好ましい。これらの分散剤は一般に水に対して 0.01 ないし 5 重量% 添加して使用される。

前記のようにして得られた発泡性熱可塑性樹脂粒子は、水から分離し、適宜洗浄、乾燥を行なつてから使用に供する。

この発明によれば、均一で小さい粒径の粒子が多く得られる。またこの樹脂粒子を成形材料として用いた場合に、成形機のホッパー供給時のくいこみ変動が小さく成形機のシリンドー内での溶融が短時間で済み、ことに発泡成形した場合、低密度の発泡成形品が容易に得られ、成形条件の巾が広く、かつ小さな成形物や肉厚の薄いもの、細いディテールが要求されるものが製造できる。その上結合モノマーの使用により、ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂の含量を減じつつなお耐熱性を維持することができる。

次に実施例を挙げてこの発明を説明する。

実施例 1

内容積 5L の反応容器に水 2000g、複分解法ピロリン酸マグネシウム 4.8g 及びドデシルベンゼンゼンスルホン酸ナトリウムの 2 重量% 水溶液 10g を投入し、さらに無水マレイン酸含有量 1.8 重量% であるステレン-無水マレイン酸共重合体(平均重合度 1000) 600g、過酸化ベンゾイル 8.5g、tert-ブチルバーベンゾエート 1g およびグリシジルメタクリレート 2.5g をステレンモノマー 1400g に溶解した混合溶液を投入し、160 回転/分で攪拌しながら 90°C に外温した。90°C で 7 時間反応した後、攪拌速度を 260 回転/分に上げ、130°C まで外温して 2 時間維持した後、無水マレイン酸 5.4 重量% の重合体粒子を得た。

ここで得られた重合体はパール状で、その粒径は JIS 規格のフルイで 10 ~ 20 メッシュの間に 70% 分布していた。また軟化温度は 114°C であつた。

実施例 2

実施例 1 で得られた重合体（10～20 メッシュの間の粒径を有する）1200 g を水 2800 g、複分解法ビロリン酸マグネシウム 4.8 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 2% 水溶液 10 g、トルエン 18 g の入つた内容積 5 L のオートクレーブに投入した。搅拌しながら密閉状態下でブタン 120 g を圧入した。ついで 100 °C に昇温して 20 時間維持した後、80 °C まで冷却して、発泡剤を含有したビーズを得た。このビーズを洗浄、脱水、乾燥した後、封をした容器に入れ、15 °C 下で 3 日間保存した。

ここで得られた発泡性ビーズを 100 °C のステームで発泡した処、0.021 kg/L の密度を有する発泡粒子が得られた。

この発泡粒子を室内に 24 時間放置した後、金型内に充填して 1.5 kg/cm² (ゲージ圧) のステムで成形した。得られた成形体は 0.022 kg/L の密度を有し、この成形体を 90 °C の空気循環式恒温槽に一過間放置した処、原寸に対して一方

向に 1.2 倍収縮していた。

実施例 8

実施例 1 においてステレンモノマーに溶解したグリシジルメタクリレートの量を変更した以外同様にして反応を行なつて得られた重合体粒子の軟化温度および熱トルエン不溶物の含量は表 1 のとおりであつた。

表 1

グリシジルメタクリレートの使用量 (g)	無水マレイン酸に対するモル濃度 (モル%)	軟化温度 (°C)	熱トルエン不溶物 (重量%)
12.5	8.0	117	9.8
1.25	0.8	112	4.7
0.4	0.25	111	5

実施例 4

内容積 5 L の反応容器に水 2000 g、複分解法ビロリン酸マグネシウム 4.8 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 2% 水溶液 10 g

を投入し、更に予め無水マレイン酸の含有量が 21 重量% であるステレン-無水マレイン酸共重合体 500 g (平均重合度 800, 過酸化ベンゾイル 8.75 g, tert-ブチルバーベンゾエート 1.2 g ならびにグリシジルメタクリレート 4.0 g をステレンモノマー 1500 g に溶解した混合溶液を投入した。150 回転/分で搅拌しながら 90 °C に昇温した。90 °C の温度で 7 時間反応した後、搅拌を 250 回転/分にあげ 130 °C まで昇温し、130 °C の温度で 2 時間維持した。その後冷却して重合体を取り出した。かくして得られた重合体はパール状で、その粒径は JIS 規格のフルイで 10～20 メッシュ間に 82% 分布していた。また得られた重合体粒子の軟化温度は 116 °C であつた。130 °C の熱トルエンに 4 時間浸漬させたところ 72% が不溶物であつた。

比較例 1

実施例 1 のうちグリシジルメタクリレートを使用しなかつた以外同様にして重合を行ない得られ

た重合体粒子の軟化温度を測定したところ 110 °C であつた。

代理人弁理士 野河信太 (印)